

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-087104

(43)Date of publication of application : 24.05.1983

(51)Int.Cl.

C08F220/14
C08F212/08

(21)Application number : 56-185853

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1981

(72)Inventor : MAEDA KATSUAKI
HIRANO HIROYUKI

(54) METHACRYLIC RESIN EXCELLENT IN HEAT RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: A methacrylic resin excellent in heat distortion resistance and waterproofness, comprising methyl methacrylate, maleic anhydride and styrene in a specified ratio.

CONSTITUTION: A methacrylic resin, residual monomer content $\geq 1.5\text{wt}\%$, MI:O, is obtained by bulk-polymerizing a monomer mixture comprising 28W70wt% methyl methacrylate, 12W26wt% maleic anhydride and 18W60wt% styrene and having a maleic anhydride/styrene weight ratio of 1:1.5W5, in the presence of a radical initiator (e.g., lauroyl peroxide).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—87104

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 220/14
212/08

識別記号

庁内整理番号
7308—4 J
7016—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)5月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 耐熱性の優れたメタクリル系樹脂

⑯ 発明者 平野弘幸

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

⑰ 特 願 昭56—185853

⑱ 出 願 昭56(1981)11月19日

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発 明 者 前田勝昭
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

㉑ 代 理 人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 耐熱性の優れたメタクリル系樹脂

2. 特許請求の範囲

1. メチルメタクリレート28～70重量%、無水マレイン酸12～26重量%、及びスチレン18～60重量%から成り、かつ無水マレイン酸とスチレンが1:1.5ないし1:5の重量比を有する三元共重合体であつて、残留モノマーの含有量が1.5重量%以下、メルトインデックスが実質的に0であることを特徴とする耐熱変形性の優れたメタクリル系樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた耐熱性を有するメタクリル系樹脂に関し、さらに詳しくは、ポリメチルメタクリレートを主体とする優れた耐熱変形性及び耐水性を有する極めて実用的メタクリル系樹脂に関するものである。

るものである。

一般にポリメチルメタクリレート樹脂又はメチルメタクリレートの主成分とした樹脂は、透明性、表面光沢性、機械的強度、成形性などの優れた特性から、自動車部品、電気関係部品、ディスプレイ等の広い分野で使用されている。しかしその耐熱変形性は必ずしも充分で無く、高温での形状安定性が要求される用途などにおいては、その使用は制限を受けている。

したがつて、メチルメタクリレート系樹脂の耐熱変形性を向上させる研究が広く行われ、いくつかの報告や提案がなされている。その一つとしてメチルメタクリレートと無水マレイン酸との共重合に関する報告がある(例えば、J. Polymer Sci. 5, 253, 1950)。しかしメチルメタクリレートと無水マレイン酸の共重合は後記具体例で示す様に、高い重合率が得られず、耐熱変形性も実質的な改善効果は得られていない。また、メチルメタクリレートとスチレンの共重合物もよく知られているが、その樹成割合を種々広範囲にわた

つて変更しても実質的に変わらず、耐熱変形温度の改善は得られない。さらに、メチルメタクリレート・スチレン-無水マレイン酸の三元共重合体は、メチルメタクリレートホモポリマーと比較して耐熱変形性が同等ないしVSPでせいぜい数で高い値を示す程度の向上は認められるが、実用的に満足しうる耐熱変形性は得られていない。

レン及び無水マレイン酸

また、メチルメタクリレート、スチレン、さらに他の共重合成分を用いて耐熱変形性を改善する方法も提案されているが、本発明者らはこのような他の成分を用いることなく、メチルメタクリレート、スチレン及び無水マレイン酸から成るそれぞれの特性を活かす三元共重合体について、特に耐熱変形温度を高め実用性の優れた樹脂を提供すべく研究を重ねた結果、特定のモノマー組成範囲から形成される場合に、大巾に耐熱変形性を向上させた樹脂が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、メチルメタクリレート 28～70重量%、無水マレイン酸 12～26重量%及びスチレン 18～60重量%から成り、か

- 3 -

従つて、それら他の共重合成分、例えば無水マレイン酸やスチレンの導入は、その量が著しく制限を受け、充分な改善効果は得られなかつたのである。

本発明においては、このようなメチルメタクリレート系樹脂において、特に無水マレイン酸及びスチレンを共重合成分とする三元共重合体について、無水マレイン酸とスチレンを特定の重量範囲割合に選び、かつ3種の共重合成分を特定の範囲割合で構成することにより、ポリメチルメタクリレートの優れた特性を保有し、しかも顕著に改善された耐熱変形性を兼備したものとすることができた。本発明の三元共重合体は、従来の技術概念におけるようなメチルメタクリレートの高い成分含有量を必要とせず、70重量%以下の含有率でポリメチルメタクリレートの特性と耐熱変形性とを併有するもので、極めて画期的な樹脂である。

本発明の樹脂は、メチルメタクリレートが28～70重量%、好ましくは40～70重量%、無水マレイン酸が12～26重量%、好ましくは

つ無水マレイン酸とスチレンが1：1.5ないし1：5の重量比を有する三元共重合体であつて、1.5重量%以下の残留モノマーを含有し、実質的に0のメルトインデックスを有する耐熱変形性の優れたメタクリル系樹脂を提供する。

本発明の樹脂は、上記構成成分のモノマーを重合開始剤を用いて、通常知られた重合法により容易に三元共重合体として得ることができ、特にこの共重合体中に残留する各成分モノマーの合計量が該共重合体の1.5重量%以下となるように調整され、かつメルトインデックスが実質的に0の共重合体樹脂が耐熱変形性に優れ、良好な外観と優れた耐水性を有する成形物を与える。

ポリメチルメタクリレートは、特に耐熱性に優れた透明な樹脂である。しかし、その欠点である耐熱変形温度を高めるために他の共重合成分を1種又は2種以上を組み合わせて導入する方法が一般に行われるが、満足しうる耐熱変形性を得ようとすればポリメチルメタクリレートの優れた特性がそこなわれるという不都合が回避できなかつた。

- 4 -

12～22重量%及びスチレンが18～60重量%、好ましくは18～40重量%の構成成分から成る三元共重合体である。この成分範囲量を逸脱するときは本発明の改善効果は得られない。また、上記構成において、無水マレイン酸とスチレンの重量比が1：1.5～1：5の範囲であることが極めて重要で、この範囲を逸脱するときも本発明の目的は達成されない。無水マレイン酸に対するスチレンの割合が上記範囲よりも少ないと、耐熱変形性の改善効果が不十分であるし、越えれば物性、特に曲げ強度などの機械的強度が低下して好ましくない。無水マレイン酸に対するスチレンの好ましい割合は2～3重量倍である。

このような無水マレイン酸とスチレンとの導入条件下で、共重合体中のメチルメタクリレートは、35重量%未満の場合、重合系のモノマー配合相への無水マレイン酸の溶解性が低く、均質な共重合体を製造することが困難で、優れたメチルメタクリレート樹脂を得ることができないし、メチルメタクリレートが70重量%を超えると満足しう

る耐熱性が得られないので不都合である。

また、無水マレイン酸が12重量%未満又はスチレンが18重量%未満では、耐熱変形性改良の効果が少なく、無水マレイン酸が26重量%を超えるとモノマー配合相への溶解は困難であり、スチレンが60重量%を超えた場合と同様に、樹脂の強度は低下する傾向を示すので好ましくない。

さらに、本発明においては、このような共重合樹脂中に残留するモノマーが1.5重量%以下であることが重要で、好ましくは1.0重量%以下である。この量が1.5重量%を超えると、その可塑効果により、耐熱変形性を低下させ、また加熱加工時に揮発による発泡現象で外観を著しくしくそこをう等の問題を引き起こすので好ましくない。また、無水マレイン酸が多く残留するポリマーは黄色を呈するので、極力これを減少することが望まれる。MAHは、これに対するStの量が過少の場合には、共重合して得られた樹脂中に著しく多く残留するので、この点からも無水マレイン酸とスチレンの割合は上記範囲が望ましい。残留無水マ

- 7 -

び過酸化系開始剤の内、ベンゾイルパーオキシドを使用した場合には着色したポリマーが得られたり、ヒープチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートを使用したポリマーは、ポリマーの着色は無いが、耐水性が低く、熱水に浸せきすると、重量増加が大きく、表面が白化するなどの不都合があるが、ラウロイルパーオキシド、デカノイルパーオキシドのようなジアルキルパーオキシドを使用するときは、そのような不都合がなく、より優れたポリマーを得ることができる。

本発明の樹脂には、その製造段階において、例えばメチルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリロニトリルのような共重合可能なモノマー、ジビニルベンゼンのような架橋剤の少量を用いたり、着色剤、安定剤、可塑剤等を本発明の効果をそとなわれない程度に少量併用しても差しつかえない。

以下、実施例によつて発明の詳細を具体的に説明するが、耐熱変形性の評価はASTM-D1525に定められたVSPと、ASTM-D648に定められ

レイン酸の除去は煩雑な工程を要し、工業的には致命的な欠陥となるので、本発明のメチルメタクリレート系樹脂を製造する際に、モノマーの合計残留量が1.5重量%以下となるようにすることが望ましい。

このように調製される本発明のメチルメタクリレート系樹脂において、メルトインデックスが実質的に0のものが著しく高い耐熱変形性を有し、本発明の目的を効果的に達成した成形物を提供する。ASTMに規定するメルトインデックスが実質的に0であつても、本発明の樹脂の成形性は良好で、各種形状の成形物を製造しうるので極めて好都合である。

本発明の樹脂の製造は、任意の方法によつて行うことができるが、ラジカル開始剤を使用した塊状重合が適しており、溶液重合、乳化重合法を採用することとも可能である。共重合においては、従来知られた重合開始剤が使用できるが、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)の様なアゾ系開始剤、及

- 8 -

たHDTを測定することで行つた。

残留モノマーはGC法により常法に従つて測定したものである。

メルトインデックスはASTM-D1238(1条件)に従つて測定し、曲げ強度については、ASTM-D790に従つて測定した。

なお、実施例の中の「%」は「重量%」を意味する。

実施例1~6及び比較例1~7

攪拌装置の付いた容器で、メチルメタクリレート(MMA)、無水マレイン酸(MAH)及びスチレン(St)を第1表に示す割合で全体が200gになるように混合し、これにラウロイルパーオキシド0.2gを加え溶解してモノマー配合液を作製した。

別に大きさが250×300mm、厚さが6mmの2枚のガラス板の外周辺縁を、柔軟性のある塩化ビニル製ガスケットで張り回し、2枚のガラス板の距離が3.5mmになるようにして、セルを組み立て、準備しておく。

前記のモノマー配合液を50 Torrの減圧下で攪

拌を続けながら、2分間の脱気操作を行い、減圧を解いて常圧に復したのち、直ちに準備した上記ガラスセルに注入し満たした。

次いで60～65℃に温調した温水槽に18時間保ち、その後105～110℃に温調した熱風循環オーブン中に3時間保つたのち、室内で静置放冷してガラス板を除去し、シート状樹脂を得た。

- 11 -

第 1 表

	配 合 例			メルトイン [*] デックス (g/10分)	残留モノマー 例			耐熱変形温度(℃)		曲げ強度 (kg/cd)	シート 外 観
	MMA	MAH	St		MMA	MAH	St	VSP	HDT		
実施例 1	70	12	18	0	0.5	0	0	130	110	1150	透 明
" 2	64	12	24	0	0.6	0	0	135	115	1150	"
" 3	68	12	20	0	0.4	0	0.2	135	115	1100	"
" 4	55	15	30	0	0.9	0	0.2	139	118	1050	乳白色 不透明
" 5	50	20	30	0	0.6	0	0.1	143	125	950	"
" 6	40	20	40	0	0.7	0	0.4	144	126	800	"
比較例 1	100	0	0	—	1.1	0	0	121	97	1370	透 明
" 2	40	30	30	—	0.7	2.5	0.2	135	115	400	乳白色 不透明
" 3	90	10	0	—	0.3	4.0	0	119	95	—	透 明
" 4	80	20	0	—	0.5	4.0	0	93	75	—	濁 上
" 5	90	0	10	—	0.9	0	0	120	—	—	濁 上
" 6	50	0	50	—	0.5	0	0.4	122	97	—	濁 上
" 7	75	15	10	—	0.9	3.0	0	—	103	—	—

* ASTM D-1238(1条件)において10分間流出のないものをメルトインデックス0と表示した。

実施例7、8及び比較例8～13

開始剤の種類を変えるほかは、前実施例と同様にしてシート状樹脂を得、実施例7及び8と比較例8～9については、30×50(mm)のサイズに切削した試片を、95℃に加熱した熱水中に2時間浸せきテストした。

この熱水浸せき前後の重量変化を、使用した開始剤の種類と共に第2表に示す。なお、ことでの重量増加率は次の様にして求めた。

$$\text{重量増加率} = \frac{(\text{浸せき後の重量}) - (\text{浸せき前の重量})}{(\text{浸せき前の重量})} \times 100$$

比較例10～13については、得られたシートが着色していたので、熱水浸せきテストは省略した。これらの結果を使用した開始剤の種類と共に第2表に併せて示す。

-13-

第 2 表

		配 合 率			使用した開始剤の種類	シート 外 観	熱水浸せきテスト	
		MMA	MAH	St			重量増加率	外観変化
実 施 例	7	70	12	18	ラウロイルパーオキシド	無色透明	0.7	変化無し
	8	"	"	"	デカノイルパーオキシド	"	0.9	"
比 較 例	8	100	—	—	ラウロイルパーオキシド	"	1.5	"
	9	70	12	18	トーフタルパーオキシド2-エチルヘキサノエート	"	2.6	白化
	10	"	"	"	アゾビスイソブチロニトリル	微黄色	—	—
	11	"	"	"	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンロニトリル)	微黄色	—	—
	12	"	"	"	2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルペンロニトリル)	微褐色	—	—
	13	"	"	"	ベンゾイルパーオキシド	微黄色	—	—